

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*English Abstract
of Document 4)*

(11)Publication number : 10-158465
(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08L 53/02
C08K 3/00
C08L 23/04
C08L 23/10

RECEIVED
APR 28 2003
GROUP 1700

(21)Application number : 08-334855
(22)Date of filing : 29.11.1996

(71)Applicant : RIKEN VINYL IND CO LTD
(72)Inventor : TASAKA MICHIHISA

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer composition which is flexible, has good impact resilience, low compression set and good moldability and exhibits good result in extraction test.

SOLUTION: This composition contains 100 pts.wt. block copolymer consisting of at least two polymer blocks A produced mainly from an aromatic vinyl compound and at least one polymer block B produced mainly from a conjugated diene compound, and/or block copolymer obtained by hydrogenating it, 5-150 pts.wt. polyethylene or copolymer comprising mainly ethylene and polymerized by using a single site catalyst, and 5-80 pts.wt. polypropylene or copolymer comprising mainly propylene. In addition, 0.01-100 pts.wt. inorganic filler may be blended with this composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3160212
[Date of registration] 16.02.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158465

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04
23/10		23/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-334855

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月29日

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号

(72) 発明者 田坂 道久

東京都中央区日本橋本町 3 - 11 - 5 理研

ビニル工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性があり、反発弾性及び圧縮永久歪みが良好であり、成形性が良く、抽出試験で良好な結果を示すところの熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】

(a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つ重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(b) シングルサイト触媒にて重合された、ポリエチレンまたはエチレンを主体とする共重合体 5～150重量部

(c) ポリプロピレンまたはプロピレンを主体とする共重合体 5～80重量部を含む熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つ重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び/又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(b) シングルサイト触媒にて重合された、ポリエチレンまたはエチレンを主体とする共重合体 5~150重量部

(c) ポリプロピレンまたはプロピレンを主体とする共重合体 5~80重量部を含む熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (d) 無機充填剤を0.01~100重量部配合した事の特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れ、しかもn-ヘプタン抽出量が微量であって昭和57年厚生省告示第20号試験に適合する熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴムの材料であって、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、キャップシール材分野で注目されている。

【0003】このような熱可塑性エラストマーとして、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0004】これらのうちで、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは衛生面での信頼性が高く、安価なことから広く使用されている。しかしながら、これらのポリオレフィン系熱可塑性エラストマーは柔軟性に劣り、シール性が発現しにくいのが現状である。

【0005】スチレン・ブタジエン・ブロックポリマー(SBS)やスチレン・イソプレン・ブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーおよびこれらの水素添加物は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れており、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。しかしながら、これらの従来のポリスチレン系熱可塑性エラストマー組成物は、通常硬さ調整のためにパラフィンオイルなどの軟化剤を添加する故に、n-ヘプタン抽出試験に適合せず、油性溶液のキャップシールに用いるには問題があった。パラフィンオイルを使用しない場合には、柔軟性及び成形性が悪化したりする。

【0006】この点を改良するものとして、ポリブテン

やポリイソブテンを柔軟剤として用いる組成物もある。しかしながら、これらの提案によって開示されている組成物は120℃での耐熱性が劣る。

【0007】また、本発明で用いられる成分(a)ブロック共重合体を1成分として含む樹脂組成物が、特開昭53-138451号公報、特開昭53-138453号公報、特開昭53-138454号公報、特開昭53-138456号公報、特開昭53-138458号公報、特開昭53-138460号公報、特開昭53-138461号公報などにすでに提案されているが、100℃以上での耐熱性に劣る。

【0008】また、特開昭58-215446号公報に提案されている組成物はアイソタクチックポリプロピレンを含み、機械的強度、耐熱性に優れるが、硬さがD硬度領域の組成物であって、シール性に優れるとは言い難い。

【0009】

【課題を解決するための手段】ビニル芳香族・共役ジエンブロック共重合体及び/又はこれを水素添加して得られる共重合体に、シングルサイト触媒を用いて重合されたポリエチレン系樹脂、及びポリプロピレン系樹脂を配合することにより、柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度および成形加工性に優れた、シール材として適する熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、(a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つ重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び/又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(b) シングルサイト触媒にて重合された、ポリエチレンまたはエチレンを主体とする共重合体 5~150重量部

(c) ポリプロピレンまたはプロピレンを主体とする共重合体 5~80重量部を含む熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

成分(a)

ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体あるいはこれを水素添加して得られるものであり、例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これを水素添加して得られるものである。このブロック共重合体は全体として、ビニル芳香族化合物を5~60重量%、好ましくは20~50重量%含む。ビニル芳

香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、50重量%以上、好ましくは70重量%以上のビニル芳香族化合物、及び任意的成分たとえば共役ジエン化合物から作られたホモ重合体又は共重合体ブロックである。共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、50重量%以上、好ましくは70重量%以上の共役ジエン化合物、および任意的成分たとえばビニル芳香族化合物から作られたホモ重合体又は共重合体ブロックである。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなっているもよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0012】ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上を選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1・3-ペンタジエン、2・3-ジメチル-1・3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0013】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、そのマイクロ構造を任意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいては、1・2-マイクロ構造が20～50重量%、好ましくは25～45%である。ポリイソプレンブロックにおいてはイソプレンの70～100重量%が1・4-マイクロ構造を有し、かつイソプレンに由来する脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0014】ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000～1,500,000、より好ましくは10,000～550,000、さらに好ましくは100,000～400,000の範囲であり、分子量分布は10以下である。

【0015】ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0016】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。水素添加する方法も公知である。

成分(b)

ポリエチレンまたはエチレンを主体とするオレフィン系重合体としては、高密度ポリエチレン（低圧法ポリエチレン）、低密度ポリエチレン（高圧法ポリエチレン）、線状低密度ポリエチレン（エチレンと少量の好ましくは1～10モル%のブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの α -オレフィンとのコポリマー）などのポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸エステルコポリマー、などの中から選ばれた1種または2種以上が好ましく用いられる。特に好ましいのは密度0.90g/cm³以下の、メタロセン触媒（シングルサイト触媒）を用いて製造されたエチレン・オクテン・コポリマーである。

【0017】例えば、特開昭61-296008号公報に記載された方法に従い、支持体および周期律表の4b族、5b族ならびに6b族の金属の少なくとも1つを含むメタロセンとアルモキサンとの反応生成物で構成され、当該反応生成物が支持体の存在のもとで形成される事の特徴とするオレフィン重合体触媒によって重合されたオレフィン系重合体があげられる。

【0018】特開平3-163008号公報に記載された、元素の周期律表の3族（スカンジウム以外）、4～10族またはランタナイド系列の金属、および拘束誘起部分で置換された脱局在化 π 結合部分を含む金属配位錯体であって、該錯体が該金属原子のまわりに拘束幾何形状を持っていて該局在化置換 π 結合部分の図心と少なくとも1つの残存置換分の中心との間の金属角度が該拘束誘起置換分が水素によって置換されていることのみ異なる比較錯体中のこのような角度により小さく、そして更に1つ以上の脱局在化置換 π 結合部分を含むそのような錯体について錯体のそれぞれに金属原子ごとにその1つのみが環状の脱局在化置換 π 結合部分であることを特徴とする金属配位錯体より重合されたオレフィン系重合体があげられる。

【0019】成分(b)は好ましくは、温度190℃、荷重2.16kgにおけるMFRが0.1～10.0g/10分、さらに好ましくは0.3～2.0g/10分である。成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して5～150重量部、好ましくは70～130重量部である。下限未満では柔軟性が失われ、上限を越えると、得られるエラストマー組成物の耐熱性が損なわれる。

成分(c)

ポリプロピレンまたはプロピレンを主体とする共重合体は、得られる組成物のゴム分散を良好にし、耐熱性を改良し、なおかつ成形品の外観を良好にする効果を有するものであり、成分(a)100重量部に対して5～80重量部、好ましくは30～50重量部の割合で配合される。下限未満では、得られるエラストマー組成物の成形

性が悪化し、上限を越えた場合は、得られるエラストマー組成物の柔軟性及びゴム弾性が悪化する。

【0020】ホモ部分のDSC測定による結晶化度は好ましくは T_m が $150^{\circ}\text{C}\sim 167^{\circ}\text{C}$ 、 ΔH_m が $25\text{mJ}/\text{mg}\sim 83\text{mJ}/\text{mg}$ の範囲のものである。結晶化度はDSC測定の T_m 、 ΔH_m から推定することができる。

【0021】必要に応じて、無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。用いられる無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン、カーボンブラックなどがある。これらのうち、昭和57年厚生省告示第20号試験に適合するタルクやクレーが特に好ましい。配合量は成分(a)100重量部に対して、100重量部までである。100重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、柔軟性が失われ、機械強度が著しく低下する。

【0022】なお、本発明の組成物は上記の成分のほかに用途に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。

【0023】本発明の組成物は、上記成分(a)、(b)及び(c)を任意の順で又は同時に熔融混合することにより作られる。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法によった。

- 1) 硬さ JIS K 7215に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。
- 2) 引張強さ JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度が500mm/分とした。
- 3) 引張伸び JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 4) 100%伸び応力 JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 5) 反発弾性 BS903に準拠し、試験片は4mm厚プレスシートを使用した。
- 6) 圧縮永久歪み JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを使用した。125℃×1時間、25%変形の条件にて測定した。
- 7) 成形性 型締め圧120トンの射出成形機で、1

2.5×13.5×1mmのシートを下記の条件で成形した。

【0026】成形温度 220℃

金型温度 40℃

射出速度 55mm/秒

射出圧力 1400kg/cm²

保圧圧力 400

射出時間 6秒

冷却時間 45秒

- 10 デラミネーション、変形及び著しく外観を悪化させるようなフローマークの有無により評価した。

【0027】

◎：非常に良い

○：良い

×：悪い

8) 抽出

昭和57年厚生省告示第20号試験に準拠し、試験片として1.0mm厚さプレスシートを用いた。

- 20 【0028】試験項目：油性食品溶出試験（溶出溶液；n-ヘプタン）

水性食品溶出試験（溶出溶液；水）

酒精溶出試験（溶出溶液；20%エタノール溶液）

溶出物過マンガン酸カリウム消費量試験

成分(a)：水添ブロック共重合体

クラレ株式会社製 セプトン 4077

スチレン含有量：30重量%

イソブレン含有量：70重量%

数平均分子量：260,000

重量平均分子量：320,000

- 30 分子量分布：1.23

水素添加率：90%以上

成分(b)：エチレン・オクテン共重合体

タウ・ケミカル日本株式会社製 エンゲージ EG8150

密度：0.868g/cm³

メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)：0.5g/10分

成分(c)：プロピレンホモ重合体

三井石油化学工業株式会社製 PP CJ700

- 40 結晶化度： T_m 166℃、 ΔH_m 82mJ/mg

成分(d)：無機充填剤

タルク、浅田製粉株式会社製 JA13R

【0029】

【実施例1～6】実施例1から実施例6において成分(a)～(c)、又は更に成分(d)を2軸混練機に一括投入して混練し(混練温度180～240℃、スクリー回転数100rpm)、ペレット化した。得たペレットを所定の型枠に入れ、220℃、50kg/cm²の条件でプレスして、上記評価方法(1)～(6)用の夫々のシートを作った。結果を表1に示す。

【0030】

【比較例1～6】上記の成分(b)の代りに、下記のポリエチレン(シングルサイト触媒を用いずに重合されたもの)を夫々用い、他は上記実施例と同じく行った。

【0031】比較例1用

出光石油化学社製 V-0398CN

種類: HDPE

密度: 0.907 g/cm^3

メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg):

3.3g/10分

比較例2用

出光石油化学社製 440M

種類: LLDPE

密度: 0.954 g/cm^3

メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg):

1.0g/10分結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
成分 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	100	100	100	130	70	100	100	100
成分 (c)	30	45	60	45	45	45	45	45
成分 (d)						20		
比重	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.92	0.9	0.92
硬度 (HDA15秒後)	70	77	84	86	87	79	96	50*
引張強さ (MPa)	28	33	38	32	43	30	24	28
引張伸び (%)	560	570	590	580	600	530	530	230
100%伸び応力 (MPa)	3.5	4	5	4.5	5.4	3.8	2.8	4.2
反発弾性率 (%)	60	58	55	56	58	54	42	40
圧縮永久歪み (125℃×1時間) (%)	44	47	50	61	56	44	80	90
成形性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
n-ヘプタン蒸発残留 (ppm)	80	80	80	100	60	70	70	70
水蒸発残留 (ppm)	0	0	0	0.5	0	0	0	0
20%エタノール蒸発残留 (ppm)	10	10	9	2	9	8	-	-
過マンガン酸カリウム (ppm)	0.3	0.3	0.2	0.8	0.2	0.3	0.5	1

* D 硬度表示 (他は、A 硬度表示)

【0033】

【比較例3～7】本発明に従う成分(a)～(d)を用い、しかしその量を本発明の範囲より少なく、又は多くした他は、上記実施例と同じく実施した。結果を表1に

示す。

【0034】

【表2】

表 2

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
成分 (a)	100	100	100	100	100
成分 (b)	100	100	3	180	100
成分 (c)	3	100	45	45	45
成分 (d)					120
比重	0.89	0.89	0.89	0.89	1.05
硬度 (HDA15秒後)	65	94	90	79	93
引張強さ (MPa)	25	35	46	33	4.5
引張伸び (%)	630	550	630	600	60
100%伸び応力 (MPa)	2.5	8.5	7	4	-
反発弾性率 (%)	55	41	55	58	25
圧縮永久歪み (125℃×1時間) (%)	95	92	42	90	-
成形性	×	○	○	○	×
n-ヘプタン蒸発残留 (ppm)	120	110	80	130	-
水蒸発残留 (ppm)	0.6	0.3	0	0.3	-
20%エタノール蒸発残留 (ppm)	3	2	5	3	-
過マンガン酸カリウム (ppm)	0.9	0.3	0.2	0.5	-

【0035】

【0026】

【0036】

【発明の効果】柔軟性があり、反発弾性及び圧縮永久歪

みが良好であり、成形性が良く、抽出試験で良好な結果
20 を示すところの熱可塑性エラストマー組成物が提供され
る。

Excerpted English
Translation of
Document 4)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The block copolymer and/or the block copolymer which hydrogenates this and is obtained characterized by providing the following (a) At least 2 polymer block A mainly made from a vinyl aromatic compound, at least one polymer block mainly made from a conjugated-diene compound — B *****
 ** **** ** ***** ** ***** , *****
 ***** ** ***** , ***** ** uncommon ** (5) ** *****

[Claim 2] (d) Thermoplastic-elastomer constituent according to claim 1 characterized by carrying out 0.01–100 weight section combination of the inorganic bulking agent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is rich in flexibility, is excellent in heat-resistant deformans, a mechanical strength, and fabricating-operation nature, and, moreover, relates to the thermoplastic-elastomer constituent which the amount of n-heptane extraction is a minute amount, and will suit the Ministry of Health and Welfare notification No. 20 examination in Showa 57.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it is rubber-material and the thermoplastic elastomer which has the same fabricating-operation nature as thermoplastics attracts attention in the cap-seal material field.

[0003] As such thermoplastic elastomer, the polymer of various form, such as a polyolefine system, a polyurethane system, a polyester system, a polystyrene system, and a polyvinyl chloride system, is developed and marketed now.

[0004] Polyolefine system thermoplastic elastomer is widely used from the reliability in a health side being high and it being cheap among these. However, it is the present condition which these polyolefine system thermoplastic elastomer is inferior to flexibility in, and seal nature cannot discover easily.

[0005] The thermoplastic-elastomer constituent which polystyrene system thermoplastic elastomer and these hydrogenation objects, such as a styrene butadiene-block polymer (SBS) and a styrene isoprene block polymer (SIS), are rich in flexibility, and has good rubber elasticity in ordinary temperature, and is obtained from these is excellent in processability, and is widely used as a substitute of vulcanized rubber. However, because usually added softeners, such as paraffin oil, for hardness adjustment, these conventional polystyrene system thermoplastic-elastomer constituents had a problem, for do not suit n-heptane extraction examination but using for the cap seal of an oleaginous solution. In not using paraffin oil, flexibility and a moldability get worse.

[0006] As what improves this point, there is also a constituent which uses a polybutene and the poly isobutene as a softening agent. However, the thermal resistance in 120 degrees C is inferior in the constituent currently indicated by these proposals.

[0007] Moreover, although the resin constituent which contains the component (a) block copolymer used by this invention as one component is already proposed by JP,53-138451,A, JP,53-138453,A, JP,53-138454,A, JP,53-138456,A, JP,53-138458,A, JP,53-138460,A, JP,53-138461,A, etc., it is inferior to the thermal resistance in 100 degrees C or more.

[0008] Moreover, although the constituent proposed by JP,58-215446,A is excellent in a mechanical strength and thermal resistance including isotactic polypropylene, hardness is the constituent of D degree-of-hardness field, and it is hard to say that it excels in seal nature.

[0009]

[Means for Solving the Problem] It found out that the thermoplastic-elastomer constituent which was rich in flexibility and was excellent in heat-resistant deformans, a mechanical strength, and fabricating-operation nature and which is suitable as a sealant was obtained by blending the polyethylene system resin by which used the single site catalyst for the copolymer which hydrogenates vinyl aromatic and a conjugated-diene block copolymer, and/or this, and is obtained, and the polymerization was carried out to it, and a polypropylene resin.

[0010] That is, this invention is the block copolymer and/or the block copolymer which hydrogenates this and is obtained characterized by providing the following. Copolymer which makes a subject the polyethylene or ethylene by which the polymerization was carried out with the 100 weight (sections b) single site catalyst Copolymer which makes a subject 5 - 150 weight section (c) polypropylene or a propylene Thermoplastic-elastomer constituent containing 5 - 80 weight section. (a) At least 2 polymer block A mainly made from a vinyl aromatic compound. At least one polymer block B mainly made from a conjugated-diene compound.

[0011]

[Embodiments of the Invention]

Component (a)

A block copolymer hydrogenates the block copolymer or this which consists of at least one polymer block B which makes a subject at least two polymer blocks A which make a vinyl aromatic compound a subject, and conjugated-diene compounds, is obtained, hydrogenates the vinyl aromatic compound-conjugated-diene compound block copolymer which has structures, such as A-B-A, B-A-B-A, and A-B-A-B-A, or this, and is obtained. This Blok copolymer contains a vinyl

aromatic compound 20 to 50% of the weight preferably five to 60% of the weight as a whole. The polymer block A which makes a vinyl aromatic compound a subject is the gay polymer or copolymer block preferably made from 70% of the weight or more of a vinyl aromatic compound and an arbitrary component, for example, a conjugated-diene compound, 50% of the weight or more. The polymer block B which makes a conjugated-diene compound a subject is the gay polymer or copolymer block preferably made from 70% of the weight or more of a conjugated-diene compound and an arbitrary component, for example, a vinyl aromatic compound, 50% of the weight or more. moreover, the polymer block B which makes a subject the polymer block A which makes these vinyl aromatic compounds a subject, and a conjugated-diene compound — setting — the distribution of the conjugated-diene compound in a chain, or the unit of the vinyl aromatic compound origin — randomness and tapered (that to which a chain is met, and a monomer component increases or decreases) one — you may become in the letters of a block, or such arbitrary combination in part Two or more polymer blocks B of each polymer block which make a subject the polymer block A which makes a vinyl aromatic compound a subject, or a conjugated-diene compound may be structures which are different even if each is the same structure in a certain case, respectively.

[0012] As a vinyl aromatic compound which constitutes a block copolymer, one sort or two sorts or more can be chosen from from, for example among styrene, an alpha methyl styrene, vinyltoluene, the p-3rd butyl styrene, etc., and styrene is desirable especially. Moreover, as a conjugated-diene compound, for example, one sort or two sorts or more are chosen from from among 2, butadiene, isoprene, one-three-pentadiene, and 3-dimethyl-1, 3-butadiene, etc., and a butadiene, isoprenes, and such combination are desirable especially.

[0013] In the polymer block B which makes a conjugated-diene compound a subject, the microstructure can be chosen arbitrarily, for example, 1 and 2-microstructure are 25 – 45% preferably 20 to 50% of the weight in a polybutadiene block. That by which at least 90% of the aliphatic double bond which 70 – 100% of the weight of an isoprene has 1 and 4-microstructure in a polyisoprene block, and originates in an isoprene was hydrogenated is desirable.

[0014] the number average molecular weight of a block copolymer — desirable — 5,000–1,500,000 — more — desirable — 10,000–550,000 — it is the range of 100,000–400,000 still more preferably, and molecular weight distribution are ten or less

[0015] The molecular structure of a block copolymer may be any of the shape of a straight chain, the letter of branching, radials, or such arbitrary combination.

[0016] Although many methods are proposed as the manufacture method of these block copolymers, as a typical method, using a lithium catalyst or a Ziegler type catalyst, block polymerization can be carried out and it can obtain in an inactive medium by the method indicated by JP,40-23798,B, for example. The method of hydrogenating is also well-known.

Component (b)

as the olefin system polymer which makes polyethylene or ethylene a subject — a high density polyethylene (low pressure processed polyethylene), low density polyethylene RENN (high pressure produced polyethylene), and a line — one sort chosen from polyethylene, such as a low density polyethylene (as little as ethylene — desirable — a copolymer with alpha olefins, such as 1-10-mol % of butene-1, a hexene -1, and an octene -1), the ethylene-propylene copolymer, the ethylene-vinyl acetate copolymer, the ethylene-acrylic-ester copolymer, etc. — or two or more sorts Especially a desirable thing is 3 the density of 0.90g/cm. It is the ethylene octene copolymer manufactured using the following metallocene catalysts (single site catalyst).

[0017] For example, according to the method indicated by JP,61-296008,A, it consists of resultants of the metallocene and alumoxane which contain at least one of the metals of 6b group in a base material and 4b group of a periodic table, and 5b group row, and the olefin system polymer the polymerization was carried out [the polymer] by the olefin polymer catalyst characterized by forming the resultant concerned under the existence of a base material is raised.

[0018] Three groups of the periodic table of an element indicated by JP,3-163008,A (except a scandium), It is a metal coordinated complex containing the metal of four to 10 group, or a lanthanide series train, and the ***** pi bond portion replaced in the restricted induction portion. Are small by such angle in the comparison complex from which this complex has a restricted geometry configuration in the surroundings of this metal atom, and that this restricted induction substituent is replaced by hydrogen only differs [the metal angle between the center of figure of this localization substitution pi bond portion, and the center of at least one residual substituent]. And the olefin system polymer by which the polymerization was carried out from the metal coordinated complex characterized by being the ***** substitution pi bond portion only with annular one for every metal atom is raised to each of a complex about such a complex containing one more or more ***** substitution pi bond portions.

[0019] MFR [in / the temperature of 190 degrees C, and 2.16kg of loads / preferably / in a component (b)] — 0.1–10.0g/— they are 0.3 – 2.0g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes the loadings of a component (b) — the (Component a) 100 weight section — receiving — the 5 – 150 weight section — it is the 70 – 130 weight section preferably Under at a minimum, if flexibility is lost and an upper limit is exceeded, the thermal resistance of the elastomer constituent obtained will be spoiled.

Component (c)

rubber distribution of the constituent with which the copolymer which makes polypropylene or a propylene a subject is obtained — good — carrying out — thermal resistance — improving — in addition — and the thing which has the effect which makes appearance of mold goods good — it is — the (Component a) 100 weight section — receiving — 5 – 80 weight section — 30 – 50 weight section comes out comparatively preferably, and it is blended Under at a minimum, when

the moldability of the elastomer constituent obtained gets worse and an upper limit is exceeded, the flexibility and rubber elasticity of an elastomer constituent which are obtained get worse.

[0020] The degree of crystallinity by DSC measurement of a gay portion is the thing of the range whose ΔH_m Tm is 150 degrees C - 167 degrees C, and is 25 mJ(s)/mg - 83 mJ/mg preferably. Degree of crystallinity can be presumed from Tm of DSC measurement, and ΔH_m .

[0021] An inorganic bulking agent can be blended if needed. An inorganic bulking agent has an advantage on the economy by the increase in quantity other than an effect which improves some [, such as a compression set of mold goods,] physical properties. As an inorganic bulking agent used, there are a calcium carbonate, talc, a magnesium hydroxide, a mica, clay, a barium sulfate, a natural silicic acid, a synthetic silicic acid (white carbon), titanium oxide, carbon black, etc. Especially talc and the clay that will suit the Ministry of Health and Welfare notification No. 20 examination in Showa 57 are [among these] desirable. Loadings are to the 100 weight sections to the (Component a) 100 weight section. If the 100 weight sections are exceeded, the moldability of the elastomer constituent obtained will get worse, flexibility will be lost, and mechanical strength will fall remarkably.

[0022] In addition, the constituent of this invention can also contain various kinds of blocking inhibitors, a seal nature improvement agent, a thermostabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a crystalline-nucleus agent, a coloring agent, etc. according to a use besides the above-mentioned component.

[0023] The constituent of this invention is made by being arbitrary order or carrying out melting mixture of the above-mentioned component (a), (b), and the (c) simultaneously, and it deals in it.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example and the example of comparison explain this invention further, this invention is not limited to this.

[0025] The evaluation method used in the example and the example of comparison was based on the following method.

- 1) Hardness JIS K Based on 7215, the test piece used 6.3mm thick press sheet.
- 2) Tensile strength JIS K Based on 6301, the test piece pierced and used 1mm thick press sheet for the No. 3 type by the dumbbell. The speed of testing considered as a part for 500mm/.
- 3) **** elongation JIS K Based on 6301, the test piece pierced and used 1mm thick press sheet for the No. 3 type by the dumbbell. The speed of testing was taken as a part for 500mm/.
- 4) 100% elongation stress JIS K Based on 6301, the test piece pierced and used 1mm thick press sheet for the No. 3 type by the dumbbell. The speed of testing was taken as a part for 500mm/.
- 5) Impact resilience Based on BS903, the test piece used 4mm thick press sheet.
- 6) Compression set JIS K Based on 6262, the test piece used 6.3mm thick press sheet. It measured on condition that deformation 125 degree-Cx 1 hour, and 25%.
- 7) Moldability The 12.5x13.5x1mm sheet was fabricated with the injection molding machine of 120t of mold-clamp ** on the following conditions.

[0026] Molding temperature 220-degree-C die temperature 40-degree-C injection speed 55mm [/] second injection pressure 1400 kg/cm² dwelling pressure 400 injection time 6-second cooldown delay Delamination, deformation, and existence of the flow mark that worsens appearance remarkably estimated for 45 seconds.

[0027]

O : — very good O : — based on the bad good x:notification [8 extraction Showa 57 Ministry of Health and Welfare] No. 20 examination, 1.0mm thickness press sheet was used as a test piece

[0028] Examination item: Oily food elution test (elution solution; n-heptane)

Water food elution test (elution solution; water)

Spirits-of-wine elution test (elution solution; 20% ethanol solution)

Effluent potassium-permanganate consumption-test component (a): Hydrogenation block-copolymer Kuraray Co., Ltd. make . SEPUTON 4077 styrene content: — 30-% of the weight isoprene content: — 70-% of the weight number-average-molecular-weight: — 260,000 weight-average-molecular-weight: — 320,000 molecular-weight-distribution: — rate of 1.23 hydrogenation: — 90% or more (component b):ethylene-octene copolymer Dow Chemical Japan, Inc. make engagement EG8150 density: 0.868 g/cm³ melt index (190 degrees C) 2.16kg [of loads] : 0.5g / 10 minute component (c): Propylene gay polymer Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make PP CJ700 degree of crystallinity: Tm 166 degrees C, ΔH_m 82 mJ/mg component (d): Inorganic bulking agent talc, Asada milling incorporated company make JA13R. [0029]

[Examples 1-6] the example 6 from an example 1 — setting — component (a) - (c) — or further, to the biaxial kneading machine, the package injection was carried out, and the component (d) was kneaded (kneading temperature of 180-240 degrees C, screw-speed 100rpm), and was pelletized to it The obtained pellet is put into a predetermined mold and they are 220 degrees C and 50 kg/cm². It pressed on conditions and each sheet for [above-mentioned] evaluation method (1) - (6) was made. A result is shown in Table 1,

[0030]

[The examples 1-6 of comparison] Others were performed instead of the above-mentioned component (b) as well as the above-mentioned example, using respectively the following polyethylene (that by which the polymerization was carried out, without using a single site catalyst).

[0031] Idemitsu petrochemical company make for the examples 1 of comparison V-0398CN kind: — HDPE density: — 0.907 g/cm³ melt in DINKS (190-degree-C, 2.16kg of loads): — 3.3g / Idemitsu petrochemical company make for the

- examples 2 of 10-minute comparison 440M kind: — LLDPE density: — 0.954 g/cm³ melt in DINKS (190-degree-C, 2.16kg of loads): — a result is shown in Table 1 for 1.0g / 10 minutes

[0032]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
成分 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	100	100	100	130	70	100	100	100
成分 (c)	30	45	60	45	45	45	45	45
成分 (d)						20		
比重	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.92	0.9	0.92
硬度 (HDA15秒後)	70	77	84	85	87	79	96	50*
引張強さ (MPa)	28	33	38	32	43	30	24	28
引張伸び (%)	560	570	590	580	600	530	530	230
100%伸び応力 (MPa)	3.5	4	5	4.5	5.4	3.8	2.8	4.2
反発弾性率 (%)	60	58	55	56	58	54	42	40
圧縮永久歪み (125℃×1時間) (%)	44	47	50	61	56	44	80	90
成形性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
n-ヘプタン蒸発残留 (ppm)	80	80	80	100	60	70	70	70
水蒸発残留 (ppm)	0	0	0	0.5	0	0	0	0
20%エタノール蒸発残留 (ppm)	10	10	9	2	9	8	-	-
過マンガン酸カリウム (ppm)	0.3	0.3	0.2	0.8	0.2	0.3	0.5	1

* D 硬度表示 (他は、A 硬度表示)

[0033]

[The examples 3-7 of comparison] The amount was made [more / that it is few or] than the range of this invention.

using component (a) - (d) according to this invention, and also it carried out as well as the above-mentioned example. A result is shown in Table 1.

[0034]

[Table 2]

表 2

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
成分 (a)	100	100	100	100	100
成分 (b)	100	100	3	180	100
成分 (c)	3	100	45	45	45
成分 (d)					120
比重	0.89	0.89	0.89	0.89	1.05
硬度 (H D A 15 秒後)	85	94	90	79	93
引張強さ (M P a)	25	35	46	33	4.5
引張伸び (%)	630	550	630	600	80
100%伸び応力 (M P a)	2.5	8.5	7	4	-
反発弾性率 (%)	55	41	55	58	25
圧縮永久歪み (125℃×1時間) (%)	95	92	42	90	-
成形性	×	○	○	○	×
n-ヘプタン蒸発残留 (p p m)	120	110	80	130	-
水蒸発残留 (p p m)	0.6	0.3	0	0.3	-
20%エタノール蒸発残留 (p p m)	3	2	5	3	-
過マンガン酸カリウム (p p m)	0.9	0.3	0.2	0.5	-

[0035]

[0026]

[0036]

[Effect of the Invention] It is supple, and impact resilience and a compression set are good, a moldability is good, and the thermoplastic-elastomer constituent in which a good result is shown by extraction examination is offered.

[Translation done.]